

HEAT-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND MULTILAYER LAMINATE USING THE SAME

Publication number: JP8295862

Publication date: 1996-11-12

Inventor: NAGAOKA KOJI; FUJII AKIYUKI; OKAMOTO YUKIO;
TAKOSHI HIROTAKA

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- international: *B32B5/18; B32B7/12; B32B27/00; B32B27/04;
B32B27/08; B32B27/12; B32B27/32; C09J7/00;
C09J7/02; C09J123/02; C09J123/08; B32B5/18;
B32B7/12; B32B27/00; B32B27/04; B32B27/08;
B32B27/12; B32B27/32; C09J7/00; C09J7/02;
C09J123/00; (IPC1-7): C09J123/08; B32B5/18;
B32B7/12; B32B27/00; B32B27/04; B32B27/08;
B32B27/12; B32B27/32; C09J7/00; C09J7/02*

- European:

Application number: JP19950101470 19950425

Priority number(s): JP19950101470 19950425

Report a data error here

Abstract of JP8295862

PURPOSE: To obtain a heat-sensitive adhesive composition presenting high bond strength, thus capable of laminating surface skin materials, etc., at relatively low temperatures and pressures, comprising a specific ethylene-based multicomponent copolymer, a polyhydric alcohol compound having plural hydroxyl groups, a reaction promoter and a tackifier. **CONSTITUTION:** This heat-sensitive adhesive composition comprises (A) an ethylene-based copolymer obtained from (i) ethylene, (ii) 0.1-5wt.% of a free radical-polymerizable acid anhydride and (iii) 10-50wt.% of a free radical-polymerizable comonomer other than the component (ii), (B) a polyhydric alcohol compound obtained by adding ethylene oxide, etc., to a compound of formula I ($R<1>$ is H, a 1-12C chain or cyclic alkyl or aralkyl; (a) is an integer of 0-2; (b) is an integer of 2-4; (a+b)=4) or formula II ((m) is an integer of 0-10), (C) a reaction promoter, and (D) a tackifier. The molar ratio of the hydroxyl unit of the component B to the component (ii) unit is 0.01-10, and the amounts of the components C and D are 0.001-20 pts.wt. and 1-80 pts.wt., respectively, based on 100 pts.wt. of the component A.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-295862

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 123/08	J C B		C 0 9 J 123/08	J C B
B 3 2 B 5/18			B 3 2 B 5/18	
7/12			7/12	
27/00	1 0 4		27/00	1 0 4
27/04			27/04	A
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-101470

(22)出願日 平成7年(1995)4月25日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 長岡 孝司

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内

(72)発明者 藤井 昭幸

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内

(72)発明者 岡本 幸夫

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内

(74)代理人 弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱接着剤組成物及び該接着剤を用いる多層積層体

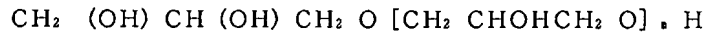
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 低温接着性に優れ、且つ広範な基材に対して優れた接着性及び高い耐熱クリープ特性を示す、感熱接着剤と、自動車、車両、船舶、住居、その他の建築物等の内装材料として好適な、基板材層、該感熱接着剤、表皮材層からなる多層積層体を提供する。

【構成】 (1) エチレンとラジカル重合性酸無水物及びラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性モノマーからなるエチレン系共重合体であり、(2) 分子内に水酸基を少なくとも二つ有する多価アルコール化合物、(3) 反応促進剤、(4) 粘着付与剤からなり、成分(1)であるエチレン系共重合体中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位に対し、成分(2)である多価アルコール化合物中の水酸基の単位のモル比が0.01～1.0の範囲である、感熱接着剤組成物及び該接着剤を用いる多層積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) エチレンとラジカル重合性酸無水物及びラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性モノマーからなるエチレン系共重合体であり、エチレン系共重合体中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位の割合が0.1重量%以上で5重量%以下、ラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性モノマーに由来する単位の割合が10重量%以上で50重量%以下であるエチレン系共重合体、(2) 分子内に水酸基を少なくとも二つ有する多価アルコール化合物、(3) 反応促進剤及び、(4) 粘着付与剤からなり、成分(1)であるエチレン系共重合体中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位に対し、成分(2)である多価アルコール化合物中の水酸基の単位のモル比が0.01~1.0の範囲であ*



【式中、mは0~10の整数である。】で示される多価アルコール化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させた構造を有するポリオキシアルキレン化合物、または下記一般式(III)



【式中、R²は炭素数2~25個の鎖状アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基またはアルケニル基を示す。】で示される有機カルボン酸化合物と、前記一般式(II)で示されるポリグリセリンとを脱水縮合して得られる、分子内に2個以上の水酸基を有するポリグリセリンエステルのうち1種以上である請求項1記載の感熱接着剤組成物。

【請求項3】 成分(3)の反応促進剤がカルボキシル基を含む重合体の金属塩または、有機カルボン酸の金属塩である請求項1または2記載の感熱接着剤組成物。

【請求項4】 成分(4)の粘着付与剤の軟化点が80~200℃である請求項1~3のいずれかに記載の感熱接着剤組成物。

【請求項5】 成分(4)の粘着付与剤がテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添石油樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項1~4の何れかに記載の感熱接着剤組成物。

【請求項6】 請求項1~5の何れかに記載の組成物100重量部に対して、ポリオレフィン系樹脂(5)を5~80重量部含む感熱接着剤組成物。

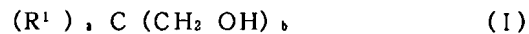
【請求項7】 請求項1~6の何れかに記載の感熱接着剤組成物からなる感熱接着フィルム。

【請求項8】 請求項1~6のいずれかに記載の感熱接着剤組成物を使用したフィルムであってその厚みが10μm以上150μm以下であることを特徴とする感熱接着フィルム。

【請求項9】 基材層及び接着層を有し、接着層が請求項1~6の何れかに記載の感熱接着剤組成物からなる多層積層体。

*り、かつ成分(3)である反応促進剤が成分(1)であるエチレン系共重合体100重量部にたいして0.001~20重量部の範囲であり、かつ成分(4)である粘着付与剤が成分(1)であるエチレン系共重合体100重量部にたいして1~80重量部の範囲である感熱接着剤組成物。

【請求項2】 成分(2)である多価アルコール化合物が、下記一般式(I)



【式中、R¹は水素または炭素原子数1~12個の鎖状あるいは環状アルキル基又はアラルキル基を表し、aは0~2の整数を表し、bは2~4の整数を表し、かつa+b=4を満足するように選択される。】または下記一般式(II)

(II)

【請求項10】 基材層及び接着層を有し、接着層が請求項7或いは8に記載の感熱接着フィルムからなる多層積層体。

20 【請求項11】 基材層がレジンフェルト、レジンウッド、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体板、アクリロニトリル-スチレン共重合体板、ポリプロピレン樹脂板、段ボール、ガラス繊維強化ポリプロピレン板、ポリエステル系不織布、起毛ニット、発泡ウレタン、発泡ポリプロピレン、発泡ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種である請求項9或いは10記載の多層積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【産業上の利用分野】 本発明は、感熱接着剤及び該接着剤を用いた多層積層体に関する。詳しくは、日常利用される広範な種類の基材に対して強固な接着力を有し且つ耐熱性に優れ、特に、低温熱接着性と高温耐熱クリープ性の双方を同時に要求される自動車、車両、船舶、住居等の内装材料用多層積層体の接着層に使用される接着剤として好適な、特定の樹脂組成物からなる感熱接着剤及び該接着剤を用いてなる多層積層体に関するものである。

【0002】

40 【従来の技術】 従来から、各種の多層積層体の接着層に、ホットメルト型接着剤が使用されている。ホットメルト型接着剤は溶剤型の接着剤と異なり、接着時に塗装、乾燥、エージング等の作業が不要で作業工程が簡単なこと、また、有機溶剤の使用に伴う労働衛生上の悪影響や火災の危険性等の問題を生じないことから広範に使用されている。その反面ホットメルト型接着剤は、一般に溶剤型接着剤に比べて接着強度が不十分であり、特に耐熱クリープ性に劣る場合が多いという問題が指摘され、使用される用途が限定されていた。例えば、自動車、車両、船舶、住居、その他の建築物等の内装材料と

して、室内の居住性や美観を高めるための表皮材と、機能性を保持し高めるための基板材を積層した多層積層体を使用されているが、この多層積層体の接着層として従来使用されているエチレン-（メタ）アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体（例えば、特公昭62-12946、特開昭57-80469、特開平5-147175）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（例えば、特公昭56-2112、特開昭57-158276、特公昭62-21835、特公昭62-14592、特公平1-18955）、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹼化物（例えば、特公昭60-31350）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体（例えば、特公昭58-17514、特公昭63-50366、特公昭56-54350）または低融点の共重合ナイロン（例えば、特公昭56-41671、特公昭57-8838、特公昭61-7234、特公昭55-4352、特開昭55-65280、特開昭55-54374、特開昭56-41672）等のホットメルト型接着剤は、炎天下の車内温度のような高温（80℃前後）に長時間置かれると、タレや剥がれを生じ易いという欠点を有する。

【0003】ホットメルト接着剤に耐熱性を付与するために、従来から（疑似）架橋構造を導入した架橋性ホットメルト接着剤が提案されている。例えば、エチレン系酸無水物含有共重合体をベースとする樹脂と酸無水物基と反応し得る多官能化合物（例えばエポキシ樹脂）を反応触媒の存在下で反応させ架橋構造を導入する方法（例えば、特表昭63-503549、特公平3-69365）、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹼化物をポリイソシアネート化合物、有機過氧化物等で架橋する方法（例えば、特開昭58-217575、特開昭56-165074）、低融点のポリアミドを多官能酸無水物等で架橋する方法（例えば、特開昭61-143477）等がある。しかしながら、これらの従来の方法では、低温接着での接着強度や耐熱接着性が充分ではなかった。接着に際して加熱温度を120℃以上の比較的高温とすれば接着強度を高めることができるが、この場合には表皮材の損傷を招きやすいという欠点を有する。また、架橋反応は、架橋性ホットメルト接着剤を構成する各成分を混合すると同時に進行するためフィルム成形や接着工程の直前に混合を行う必要がある。その際の熱安定性が低く混合物がフィルム成形機内に滞留し架橋生成物がいわゆるゲル・ブツとなって発生し、成形フィルムの外観を悪化させる等の問題があった。

【0004】また、従来多層積層体を得るための積層接着方法としては熱プレスや熱ロールを用いる方法の他、真空圧着による方法も用いられている。熱プレスや熱ロールによる方法では、充分な圧力を得ることができるため従来の感熱型接着剤の使用も可能であったが、真空圧着方法では最大でも760mmHg/cm²の圧力しか得られないために、従来のエチレン-酢酸ビニル共重合

体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹼化物、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体や共重合ナイロン等の感熱型接着剤では極めて弱い接着強度しか得られず、溶剤系の接着剤を用いるほかなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、広範な用途の積層体の接着層として使用でき、特に自動車等の内装材料の接着層として使用した場合に、表皮材及び基板材に対して良好な低温接着性と耐熱クリープ性を同時に満足する接着剤は、未だ開発されていないのが実情である。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記の実情に鑑み、従来技術の欠点を解消した接着剤を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定のエチレン系多元共重合体と、分子内に水酸基を少なくとも二つ以上有する多価アルコール化合物、反応促進剤及び粘着付与剤からなる接着性樹脂組成物が、広範な基材に対して高い接着力および耐熱クリープ性を有することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】すなわち、本発明は（1）エチレンとラジカル重合性酸無水物及びラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性モノマーからなるエチレン系共重合体であり、エチレン系共重合体中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位の割合が0.1重量%以上で5重量%以下、ラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性モノマーに由来する単位の割合が10～50重量%であるエチレン系共重合体、（2）分子内に水酸基を少なくとも二つ有する多価アルコール化合物、（3）反応促進剤、（4）粘着付与剤からなり、成分（1）であるエチレン系共重合体中のラジカル重合性酸無水物に由来する単位に対し、成分（2）である多価アルコール化合物中の水酸基の単位のモル比が0.01～1.0の範囲であり、かつ成分（3）である反応促進剤が成分（1）であるエチレン系共重合体100重量部に対して0.001～20重量部の範囲であり、かつ成分（4）である粘着付与剤が成分（1）であるエチレン系共重合体100重量部に対して1～80重量部の範囲である感熱接着剤組成物及び該組成物を用いる多層積層体によって課題を解決する方法を提供するものである。

【0008】本発明の感熱接着剤組成物に関わる成分（1）であるエチレン系共重合体は、エチレン、ラジカル重合性酸無水物及び該ラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性モノマーからなる多元共重合体である。ここで、ラジカル重合性酸無水物とは、分子中にラジカル重合可能な不飽和結合と酸無水物基を各々1個以上有し、重合によって酸無水物基を分子中に導入できるような化合物を意味する。酸無水物基は環状のものが好ましい。このような化合物としては、例えば、無水マレ

10

20

30

40

50

イン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水エン
ディック酸、ドデセニル無水コハク酸、1-ブテン-
3、4-ジカルボン酸無水物、炭素数が多くとも18で
ある末端に二重結合を有するアルカジエニル無水コハク
酸等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種類以
上を組み合わせ用いても差し支えない。これらのなか
では、無水マレイン酸、無水イタコン酸が特に好まし
い。

【0009】成分(1)であるエチレン系共重合体を構
成するラジカル重合性酸無水物に由来する単位の割合
は、0.1~5重量%の範囲であることが必要であり、
好ましくは0.5~4.5重量%の範囲であり、特に好
ましいのは1.0~3.5重量%の範囲である。ラジカ
ル重合性酸無水物の割合が0.1重量%未満では、接着
性能が不足して良好な接着強度が得られない上に、充分
な架橋密度が得られないために充分な耐熱クリープ性が
得られない。また、5重量%を超えると、接着強度の向
上効果はもはや殆ど無く、更には、コストの上昇によっ
て商業的に製造することが困難となるため好ましくない。

【0010】成分(1)であるエチレン系共重合体を構
成する、ラジカル重合性酸無水物以外のラジカル重合性
モノマーとしては、様々な化合物があり、例えば、エ
チレン系不飽和エステル化合物、エチレン系不飽和アミ
ド化合物、エチレン系不飽和酸化合物、エチレン系不飽
和エーテル化合物、エチレン系不飽和炭化水素化合物、
その他の化合物等をあげられる。これらを具体的に記す
と、エチレン系不飽和エステル化合物としては、例え
ば、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)
アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メ
タ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、
(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウ
リル、(メタ)アクリル酸ベンジル、フマル酸メチル、
フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、
フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロ
ピル、フマル酸ジブチル、マレイン酸メチル、マレイン
酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マ
レイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ
プロピル、マレイン酸ジブチル等が挙げられる。エチレ
ン系不飽和アミド化合物としては、例えば、(メタ)ア
クリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N
-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メ
タ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミ
ド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-オクチ
ル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)
アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルア
ミド等が挙げられる。エチレン系不飽和酸化合物として
は、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸
等が挙げられる。エチレン系不飽和エーテル化合物とし
ては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエ

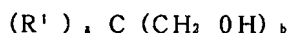
ーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエー
テル、オクタデシルビニルエーテル、フェニルビニルエ
ーテル等が挙げられる。エチレン系不飽和炭化水素化合物
としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ノ
ルボルネン、ブタジエン等が挙げられる。その他の化合
物としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、アク
ロレイン、クロトンアルデヒド、トリメトキシビニルシ
ラン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルアセト
アミド等が挙げられる。これらの中では、(メタ)ア
クリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)
アクリル酸ブチルが、特に好ましい化合物として挙げら
れる。そして、これらのモノマーは、単独で、あるいは
2種類以上を併用しても差し支えない。

【0011】成分(1)であるエチレン系共重合体中の
ラジカル重合性モノマーに由来する単位の割合は、1
0~50重量%の範囲であり、好ましくは10~40重
量%の範囲、更に好ましくは12~35重量%の範囲で
ある。ここで、ラジカル重合性モノマーの割合が10
重量%未満では、エチレン系共重合体の結晶融点が充分
に低くならず、低温接着性を充分に発揮することができ
ない。また、50重量%を超えると、樹脂の取扱いが困
難になるとともに、製品の耐熱性が低下する。

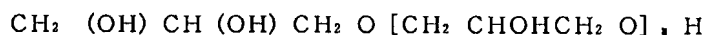
【0012】上記の成分(1)であるエチレン系共重合
体の製造方法としてはラジカル溶液重合等種々の方法を
用いることが可能であるが、一般的には通常の高圧法低
密度ポリエチレンの製造設備及びその技術を利用して製
造される。成分(1)であるエチレン系共重合体は、比
較的に低温で融解し、各種基材との物理化学的相互作
用、反応性に富んでいるために、本発明の樹脂組成物
が、低温での接着の際においても高い接着力を発揮する
のに大きな役割を果たす。

【0013】本発明の感熱接着剤組成物に関わる成分
(2)である、分子内に水酸基を少なくとも2つ以上有
する多価アルコール化合物とは、2つ以上の水酸基を有
する化合物をいい、いわゆる架橋剤としての作用を有す
るものである。そのような多価アルコール化合物として
は、例えば、エチレングリコール、グリセリン、1,4
ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-
オクタンジオール、1,10-デカンジオール、トリメ
チロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロ
ールプロパン、ペンタエリスリトールなどのアルコール化
合物；ジエチレングリコール、トリエチレングリコー
ル、テトラエチレングリコール等のポリエチレングリコ
ール；ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリ
ンなどのポリグリセリン；アルビトール、ソルビトール
、キシロース、アラビノース、グルコース、ガラクト
ース、ソルボース、フルクトース、バラチノース、マル
トトリオース、マレジットース、ソルビタン等の糖類；こ
れらの糖類の脱水縮合物；上記の各種化合物にエチレン
オキサイド又はプロピレンオキサイドを付加させたポリ

オキシアルキレン化合物；上記の各種化合物をカルボン酸で部分的にエステル化した化合物；上記のポリオキシアルケニレン化合物を更にカルボン酸で部分的にエステル化した化合物；上記の部分的にエステル化した化合物に更にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレン化合物；エチレン-酢酸ビニル共重合体の鹼化物、ポリビニルアルコール、水酸基を2以上有するポリオレフィン系オリゴマー、エチレン-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体などの水酸基を2以上有する重合体などを挙げることができる。多価アルコール化合物の融点は300℃以下である*



〔式中、 R^1 は水素または炭素原子数1～12個の鎖状あるいは環状アルキル基またはアラルキル基を表し、 a は0～2の整数を表し、 b は2～4の整数を表し、かつ※



〔式中、 m は0～10の整数である。〕で示される多価アルコール化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させた構造を有するポリオキシアルキレン化合物または下記一般式 (III)



〔式中、 R^2 は炭素数2～25個の鎖状アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基またはアルケニル基を示す。〕で示される有機カルボン酸化合物と、前記一般式 (II) で示されるポリグリセリンとを脱水縮合して得られる、分子内に2個以上の水酸基を有するポリグリセリンエステルのうち1種以上である

【0015】上記のポリオキシアルキレン化合物は、一般式 (I) で示されるポリメチロール、または (II) で示されるポリグリセリンに、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを常法で付加反応させることによって容易に得られる。ここで、一般式 (I) で示されるポリメチロールとしては、例えば、1, 3-ジヒドロキシプロパン；2, 2-ジメチル-1, 3-ジヒドロキシプロパン；トリメチロールエタン；1, 1, 1-トリメチロールプロパン；1, 1, 1-トリメチロールヘキサン；1, 1, 1-トリメチロールドデカン；2-シクロヘキシル-2-メチロール-1, 3-ジヒドロキシプロパン；2-(*p*-メチルフェニル)-2-メチロール-1, 3-ジヒドロキシプロパン；ペンタエリスリトールなどが挙げられる。また、一般式 (II) で示されるポリグリセリンとしては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ヘキサグリセリン、オクタグリセリン、デカグリセリンなどが挙げられる。これらの化合物にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加させて得られるポリオキシアルキレン化合物は、通常単一の化合物として得ることは極めて困難であり、一般に複数の異なる構造の化合物の混合物として得られるが、本発明の目的には全く問題なく用いることができる。さらに、一般式

*ことが好ましい。また、これらの多価アルコール化合物は2種類以上同時に併用しても差し支えない。

【0014】成分 (2) である多価アルコール化合物として特に好ましいのは、以下に示す多価アルコールの中から選ばれる少なくとも1種の化合物である。これらの化合物は、いわゆる架橋剤としての作用を有することに加えて、本発明に関わる感熱接着剤組成物に熱安定性を与え、比較的高温で成形する場合において、成形体にゲル、ブツなどが発生するのを防止する作用を有する。先ず、下記一般式 (I)



※ $a + b = 4$ を満足するように選択される。] または下記一般式 (II)



(I) 及び/または (II) で示される多価アルコール化合物を2種類以上用いて同時にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加させたポリオキシアルキレン化合物を用いても差し支えない。

【0016】一般式 (I) または (II) で示される化合物へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加量は、用いる上記の化合物に含まれる水酸基の数に左右されるため、一概には規定することはできないが、少なくとも上記の化合物1モルに対してエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを2モル以上付加させることが好ましい。付加量の上限は、特にないが、一般的に付加量が一般式 (I) または (II) で示される多価アルコール1モルに対して50モルを超えると、得られたポリオキシアルキレン化合物の分子量が大きくなりすぎ、組成物を調整する際の混合性が低下したり、成形後のブリードなどの問題が生ずるために好ましくない。

【0017】ポリグリセリンエステルは、一般式 (III) で示される有機カルボン酸またはその等価体（例えば、アルカリ金属塩、酸ハロゲン化物など）と一般式 (II) で示されるポリグリセリンとを一般に知られている方法で、脱水縮合する事によって容易に製造する事ができる。ここで一般式 (III) の有機カルボン酸としては例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサ酸、カプリル酸、カプリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸などが挙げられる。使用されるポリグリセリンエステル化合物は、分子内に2個以上の水酸基を有することが必要である。従って、一般式 (II) のポリグリセリンをエステル化する際の有機カルボン酸の使用量は、ポリグリセリンに含まれる水酸基の個数を考慮して決定する必要がある。

【0018】ポリグリセリンエステル化合物としては、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノ

オレエート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノヘキサノエート、グリセリンモノフェニチルエステル、グリセリンモノプロピオネート、ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンジステアレート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンモノヘキサノエート、ジグリセリンジオクタノエート、テトラグリセリンモノステアレート、テトラグリセリントリステアレート、テトラグリセリントラステアレート、テトラグリセリントリヘキサノエート、テトラグリセリンモノフェニチルエステル、ヘキサグリセリンモノステアレート、ヘキサグリセリンジステアレート、ヘキサグリセリンペンタステアレート、ヘキサグリセリントリオレエート、ヘキサグリセリンモノラウレート、ヘキサグリセリンペンタラウレート、デカグリセリンモノステアレート、デカグリセリンオクタステアレート、デカグリセリンペンタオレエート、デカグリセリンジラウレート、ペンタデカグリセリンジステアレート、ペンタデカグリセリンデカオレエート、オクタデカグリセリントラステアレート等が挙げられる。これらのポリグリセリンエステルは二種類以上併用する事もできる。

【0019】成分(2)である多価アルコール化合物の使用量は、成分(1)のエチレン系共重合体中に含まれるラジカル重合性酸無水物に由来する単位に対して、多価アルコール化合物に含まれる水酸基の単位のモル比が0.01~10の範囲となる必要があり、0.05~5の範囲となるのが好ましい。このモル比が0.01未満であると、組成物に架橋構造を効果的な量で導入するには不十分となる。一方、モル比が10を超えると、架橋構造を効果的に導入する点において無意味であるだけでなく、コスト的に高くなるために好ましくない。

【0020】本発明の感熱接着剤組成物に関わる成分(3)である反応促進剤とは、エチレン系共重合体中に含まれるラジカル重合性カルボン酸無水物に由来する単位に含まれるカルボニル基を活性化し、水酸基と酸無水物との反応を促進させる化合物である。このような反応促進剤としては様々なものがあるが、その一例を挙げれば、有機カルボン酸の金属塩がある。有機カルボン酸の金属塩としては、炭素数1~30の脂肪酸の金属塩、例えば、酢酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、オクテン酸、エルカ酸、エライジン酸、アジピン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ジグリコール酸などの脂肪酸カルボン酸；安息香酸、クロロ安息香酸、アニス酸、アミノ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、ナフトエ酸、ナフタレンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸などの芳香族カルボン酸などと周期表のIA族、IIA族、IIIB族、IIIB族の金属(例えばLi, Na, K,

Mg, Ca, Zn, Al等)との塩が挙げられる。さらに具体例を示せば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、酪酸カリウム、酪酸カルシウム、酪酸亜鉛、オクタン酸ナトリウム、オクタン酸カルシウム、デカン酸カリウム、デカン酸マグネシウム、デカン酸亜鉛、ラウリン酸リチウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸アルミニウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸アルミニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸ナトリウム、ベヘン酸ナトリウムなどの脂肪酸カルボン酸の金属塩；安息香酸ナトリウム、安息香酸亜鉛、フタル酸ナトリウム、フタル酸アルミニウム、テレフタル酸マグネシウム、ナフタレンジカルボン酸カルシウムなどの芳香族カルボン酸の金属塩が挙げられる。これらのうち、ラウリン酸リチウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸アルミニウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸アルミニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸ナトリウムが好適である。

【0021】有機カルボン酸の金属塩の他の例としては、カルボン酸の金属塩構造を有する重合体がある。このような重合体としては、エチレンとラジカル重合性カルボン酸のIA族、IIA族、IIIB族、IIIB族の金属(例えばLi, Na, K, Mg, Ca, Zn, Al等)塩とを共重合した構造を有するもの、あるいはエチレンとラジカル重合性カルボン酸の金属塩と他のラジカル重合性カルボン酸及び/またはその誘導体とを多元共重合した構造を有するものが挙げられる。

【0022】更に、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂に、該ラジカル重合性不飽和カルボン酸の金属塩(遊離の不飽和カルボン酸をグラフト重合し、その後中和しても良い。)をグラフト重合させた構造を有するもの、ポリオレフィン系重合体にラジカル重合性カルボン酸の金属塩と他のラジカル重合性カルボン酸及び/またはその誘導体を同時に共グラフト重合した構造を有するものが挙げられる。ここで用いられるラジカル重合性カルボン酸及びその誘導体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノブチル、(メタ)アクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられ

る。本発明に関わる反応促進剤の他の例としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の三級アミン化合物を挙げることができる。

【0023】また本発明に関わる反応促進剤の他の例としては、例えばテトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムヨージド、メチルトリ-*n*-ブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩を挙げることができる。更に、本発明に関わる反応促進剤の別の例としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物や、塩化カルシウム、臭化カルシウム、塩化マグネシウム等の金属ハロゲン化物、或いは硝酸ナトリウム、硝酸カルシウム、磷酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛、塩素酸カリウム、沃素酸ナトリウム等のオキソ酸の金属塩、さらには NaBF_4 、 KPF_6 、 NaPCl_6 、 NaFeCl_4 、 NaSnCl_4 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 KAsCl_6 等のルイス酸の金属塩や、パラトル塩スルホン酸ナトリウム、パラトル塩スルホン酸カリウム、クロロエタンスルホン酸アルミニウム、エチルメタンスルホン酸カルシウム、エチルエタンスルホン酸亜鉛等の有機スルホン酸の金属塩を挙げることができる。

【0024】以上に例示した反応促進剤のうち、カルボキシル基を含む重合体の金属塩及び有機カルボン酸の金属塩が好適に用いられる。また上記の各種の反応促進剤を必要に応じて2種類以上併用することもできる。本発明に関する反応促進剤の使用量は、エチレン系共重合体100重量部に対して0.001~20重量部の範囲となることが必要であり、0.01~15重量部の範囲となることが好ましい。この量が0.001重量部未満であると、反応が遅くなり過ぎて組成物中に架橋構造を効果的に導入することが困難となり、20重量部を超えると反応速度を向上させる点で無意味であるばかりでなく、経済的にも好ましくない。

【0025】本発明の感熱接着剤組成物に関わる成分(4)の粘着付与剤とは、被着体に対する粘着性を付与し低温、低圧力下での接着性を向上させる作用を有する化合物である。そのような粘着付与剤の具体例を示せば、脂肪族炭化水素系樹脂、脂環式炭化水素系樹脂、芳香族炭化水素系樹脂、ポリテルペン系樹脂、ロジン類、スチレン系樹脂等を挙げることができる。これらを具体的に示すと、脂肪族炭化水素系樹脂としては、ブテン-1、イソブチレン等の炭素数が4または5であるモノオレフィンの単独重合体、共重合体及びこれらのモノオレフィンを主成分とする共重合体；ブタジエン、1,3-

ペンタジエン等の炭素数が4または5であるジオレフィンの単独重合体、共重合体及びこれらのジオレフィンを主成分とする共重合体等が挙げられる。脂環式炭化水素系樹脂としては、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 留分中のジエン成分を環化二量体化した後重合させた樹脂、下記の芳香族炭化水素系樹脂を核内水素添加した樹脂等が挙げられる。芳香族炭化水素系樹脂としては、スチレン、ビニルトルエン、インデン、 α -メチルスチレン等の炭素数8~9であるビニル芳香族炭化水素の単独重合体、共重合体（ビニルトルエン-メチルスチレン等）及びこれらのビニル芳香族炭化水素を主成分とする共重合体（スチレン-オレフィン共重合体等）等が挙げられる。ポリテルペン樹脂としては、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジベンテン重合体、テルペン-フェノール重合体、 α -ピネン-フェノール共重合体等が挙げられる。ロジン類としてはロジン、重合ロジン、水素添加ロジン、ロジングリセリンエステル及びその水素添加物または重合物等が挙げられる。これらの中テルペンフェノール樹脂、水添石油樹脂が好ましい。これらは単独で用いるだけでなく、二種類以上を併用しても差し支えない。

【0026】成分(4)の粘着付与剤の軟化点（ここで言う軟化点とは環球法によって測定されたものを言う）は80~200℃のものが好ましい。特に120~180℃が好ましい。粘着付与剤の軟化点が80℃未満であると感熱接着剤の耐熱性が不十分となり、200℃を越えると接着性が不足するため好ましくない。成分(4)の使用量は成分(1)のエチレン系共重合体100重量部に対して1~80重量部であることが必要であり、好ましくは、3~60重量部である。この量が1重量部より少ないと実質的に添加する意味がなくなり、接着性能の向上効果がなくなるため好ましくない。また、80重量部を越えると、耐熱性が低下する上に、感熱接着剤組成物の粘着性が強すぎて取扱いが困難となるため好ましくない。

【0027】本発明に関わる感熱接着剤組成物には、成分(1)、成分(2)、成分(3)及び成分(4)から成る組成物に、成分(5)としてポリオレフィン系樹脂を加えて使用することができる。ここで言うポリオレフィン系樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリブタジエン等の炭素数2~10の不飽和炭化水素モノマーの単独重合体を挙げることができる。また、これらの単独共重合体を構成しているモノマー及びその他のオレフィンの中から選ばれる2種以上のモノマーの共重合体、あるいは、上記の単独共重合体を構成しているモノマーまたはその他のオレフィンと酸無水物を有しないその他のラジカル重合性モノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン；スチレン-ブタジエン共重合体；エチレン

ープロピレンージエンターポリマー；ブテンー1，ヘキセンー1，オクテンー1，4-メチルペンテンー1等をモノマーとした直鎖状低密度ポリエチレン；プロピレンーエチレンのブロック共重合体；エチレンと不飽和カルボン酸あるいはその誘導体との共重合体（例えばエチレンー酢酸ビニル共重合体，エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等）などを挙げることができる。さらに、上記の各樹脂の混合物等を挙げることができる。ここで用いられるポリオレフィン系樹脂は、前記成分（1），成分（2），成分（3）及び成分（4）から成る感熱接着剤の希釈用樹脂としての目的他に、接着後において高温（80℃以上）での接着強度を求められる用途においては、先に例示したポリオレフィン系樹脂の中から100℃以上の結晶融点（ここで言う融点とは、DSC、DTA等の機器で測定される融解ピーク温度を意味する）を有するものを選ぶことによってその目的を達成するための補助的役割を果たすことができる。即ち、ポリオレフィン樹脂の添加によって、低温接着性を有すると共に接着後に高温下においてもある程度接着強度を保つことができるという相反する性能をより効率的に発揮させることが可能となる。

【0028】成分（5）であるポリオレフィン系樹脂の使用量は、成分（1），成分（2），成分（3）及び成分（4）からなる樹脂組成物の合計100重量部に対して5～80重量部の範囲である。ポリオレフィンの使用量が80重量部を越えると、本来他基材との接着を発揮し得る成分（1）の感熱接着剤中に含まれる量が少なくなりすぎ、従って、得られる感熱接着剤の接着性が著しく低下するため好ましくない。5重量部より少ない場合は、実質的にポリオレフィン系樹脂を混合する意味がなくなる。

【0029】また本発明の感熱接着剤組成物には、該組成物の特徴を損なわない範囲で各種の添加剤、配合剤、充填剤を使用することが可能である。これらを具体的に示せば、酸化防止剤（耐熱安定剤）、紫外線吸収剤（光安定剤）、帯電防止剤、防曇剤、難燃剤、滑剤（スリッパ剤、アンチブロッキング剤）、ガラスフィラー等の無機充填剤、有機充填剤、補強剤、着色剤（染料、顔料）、発泡剤、香料等が挙げられる。

【0030】本発明に関わる感熱接着剤を製造するには、成分（1），成分（2），成分（3），成分（4），成分（5）或いは必要に応じて用いられる添加剤などを種々の手段で混合すればよい。混合方法としては通常知られている種々の樹脂の混合方法を用いることができる。例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラーのような混合機を用いてドライブレンドしてもよく、バンパーミキサー、スタティックミキサー、加圧ニーダー、押出機及びロールミルのような混合機を用いて熔融混練してもよい。この際、予めドライブレンドし、得られる混合物を熔融混練することによって均一な組成物を

得ることができる。また、本発明に関わる感熱接着剤をフィルム等に成形する段階を利用し、各成分をベレットあるいは粉体の状態で混合（ドライブレンド）し、押出機、射出成形機中で熔融混合することもできる。

【0031】本発明に関わる感熱接着フィルムは、従来から知られている方法で成形することによって得ることができる。そのような成形方法としては、（共）押出成形法、インフレーション成形法、熱プレス成形法等を挙げることができる。また、感熱接着フィルムを表皮材または基板材に直接押出ラミネーション法により積層することも可能である。成形する際の温度条件は140～280℃の範囲が好ましい。本発明に関わる感熱接着フィルムの厚みは10～150μmであることが必要であり、より好ましくは20～100μmである。ここで10μm未満であると、接着強度が不十分なものとなり好ましくなく、150μmを超えると熱伝導性が低下して十分な接着強度が得られず、コストが高くなるため実用的でない。

【0032】本発明に関わる感熱接着剤を用いれば比較的低い処理温度で種々の基材を接着させて多層積層体を得ることが可能になる。そのような接着可能な基材としては、例えば、上質紙、クラフト紙、グラシン紙、和紙、段ボール原紙が挙げられる。本発明に関わる多層積層体を構成する基材については特に制限はなく、合成紙、アート紙、コート紙等の各種紙類；木綿、麻、ポリエステル、ナイロン等による各種織布または不織布；木板；鉄、アルミニウム、銅、ブリキ等の各種金属板または箔；ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、スチレンーブタジエンブロック共重合体（SBS樹脂）、スチレンーアクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体（ABS樹脂）等の各種プラスチックを成形した板、成形品、フィルムまたは発泡体；ガラス繊維、セラミック等の各種無機物を挙げることができる。また、これらの基材は必要に応じて、表面処理、印刷、コーティング等が施されても差し支えない。

【0033】本発明の多層積層体は、特に、基材として表皮材及び基板材を使用する自動車等の内装材料（例えば、自動車内装天井材、自動車内装ドア部材、自動車内装ダッシュボード部材、自動車内装用コンソールボックス、自動車内装用インスツールパネル部材等）または、車両、船舶、住居等の内装用材料として好適に使用することができる。ここで用いられる表皮材、基板材については特に制限はなく、一般に自動車、車両、船舶、住居等の内装用材料として使用されている種々の材料が使用できる。このような表皮材の具体例としては、ポリエステル不織布、起毛ニット、ファブリック、スウェード調合成皮革、塩化ビニル（塩ビ）レザー、ポリウ

レタンレザー、ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーあるいはこれらの材料に発泡ウレタン、発泡ポリエチレン、発泡ポリプロピレン等のクッション材を貼合したものの等が挙げられる。

【0034】一方基板材の具体例としては、レジンフェルト、レジンウッド、ガラス繊維入りフェノール樹脂板、段ボール、ポリプロピレンハニカム、ポリスチレンフォーム、ガラス繊維強化ポリプロピレン板、ABS樹脂板、AS樹脂板あるいはこれらに不織布を貼り合せたものの等が挙げられる。

【0035】本発明に関わる多層積層体を製造するにあたっては、種々の成形方法を採用することが可能である。例えば、基板材を所定の温度に加熱し、真空成形機にセットし、この上にインフレーション成形またはTダイス成形によってフィルム化した感熱接着剤を置き、次いで予め所定の温度に加熱した表皮材を重ねて真空圧着する方法；表皮材及び基板材の間に上記フィルムを挟み、熱プレスする方法；表皮材に感熱接着剤を押出ラミネート成形によりコーティングした積層材を基板材に熱プレスまたは熱ロールで加熱圧着する方法；本発明に関わる感熱接着剤を粉碎して粉末にし、熱プレス上に置いた基板材に振りかけ、その上に表皮材を熱プレスする方法；さらには、表皮材の接着側に上記のフィルムを予め熱ロールラミネートしてから、熱プレスまたは熱ロールで加熱圧着する方法等が挙げられる。本発明の多層積層体を製造する上述のごとき方法において、加熱温度は、

使用する表皮材、基板材の種類、成形条件、感熱接着剤の組成により異なるので一概に規定できないが、少なくとも感熱接着剤の軟化点以上であって、表皮材及び基板材に影響を及ぼさない温度以下で適宜選択される。接着層として機能する本発明に関わる感熱接着剤は60～130℃程度の比較的低い結晶融点を有しており、また圧着においては0.1～2.0 kg/cm²程度の比較的低い圧力において、強力な接着が可能であり、表皮材及び基板材の素材の風合い、感触等を損なうことなく製造できる。

10

【0036】本発明の多層積層体の各層の厚さは、その素材、用途、要求される物性等により異なり、特に制限はないが、本発明に関わる感熱接着剤からなる接着層は10～150 μm、好ましくは20～100 μmである。ここで10 μm未満であると、接着強度が不十分なものとなり好ましくなく、150 μmを超えると熱伝導性が低下して接着強度が得られず実用的でない。本発明の多層積層体は、少なくとも上記の二層もしくは三層からなるものであるが、必要に応じて、さらに、本発明に関わる感熱接着剤からなる接着層を介して、或いは他の接着剤層を介してあるいは接着剤層を介さず、他の材料を積層した積層体であってもよい。以下、参考例、実施例、及び比較例によって本発明を具体的に説明する。

20

【0037】

【実施例】エチレン系共重合体として次に挙げるものを使用した。

<エチレン系共重合体(A)>

エチレン-アクリル酸メチル-無水マレイン酸3元共重合体：

MFR(JIS-K7210, 表1, 条件4) 10 g/10分

メチルアクリレートに由来する単位の含有量 25重量%

無水マレイン酸に由来する単位の含有量 1.6重量%

<エチレン系共重合体(B)>

エチレン-メタアクリル酸メチル-無水イタコン酸3元共重合体：

MFR(JIS-K7210, 表1, 条件4) 20 g/10分

メタアクリル酸メチルに由来する単位の含有量 20重量%

無水イタコン酸に由来する単位の含有量 3.5重量%

<エチレン系共重合体(C)>

エチレン-アクリル酸メチル-無水マレイン酸3元共重合体：

MFR(JIS-K7210, 表1, 条件4) 8 g/10分

アクリル酸メチルに由来する単位の含有量 18重量%

無水マレイン酸に由来する単位の含有量 2.5重量%

<エチレン系共重合体(D)>

エチレン-アクリル酸ブチル-無水マレイン酸3元共重合体：

MFR(JIS-K7210, 表1, 条件4) 8 g/10分

アクリル酸ブチルに由来する単位の含有量 16重量%

無水マレイン酸に由来する単位の含有量 1.5重量%

<エチレン系共重合体(E)>

エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸3元共重合体

MFR(JIS-K7210, 表1, 条件4) 15 g/10分

酢酸ビニルに由来する単位の含有量 20重量%

【0038】＜実施例A＞

(実施例A1) 成分(1)であるエチレン系共重合体(A)100重量部に対して成分(2)である多価アルコールとしてトリメチロールプロパン(以下TMPと略す)を0.5重量部、成分(3)である反応促進剤としてエチレン-メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含有量10重量%)のZn塩(メタクリル酸に由来する単位の10モル%を中和)10重量部、成分(4)である粘着付与剤として荒川化学(株)製水添石油樹脂アルコンP-125(軟化点=125℃)10重量部をヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、37mmφ同方向二軸押出機を用い170℃で熔融混練し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。この配合内容を表1に示した。

【0039】(実施例A2～A11)成分(1)、成分(2)、成分(3)、成分(4)、成分(5)をかえて実施例A1と同様に操作し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。その配合内容を表1に示した。

【0040】(比較例A1)成分(3)の反応促進剤を配合しなかったこと以外は実施例A1と同様に操作し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。その配合内容を表1に示した。

【0041】(比較例A2)成分(2)の多価アルコールを配合しなかったこと以外は実施例A1と同様に操作し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。その配合内容を表1に示した。

【0042】(比較例A3)成分(1)のエチレン系共重合体としてエチレン-メタクリル酸メチル二元共重合体(メタクリル酸メチル含有量=20重量%、MFR=3)を用いたこと以外は、実施例A1と同様に操作し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。その配合内容を表1に示した。

【0043】(比較例A4)成分(2)の多価アルコールとしてTMPを使用し配合量10重量部(OH/酸無水物基のモル比=13.71)として実施例A1と同様に操作し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。その配合内容を表1に示した。

【0044】(比較例A5)成分(1)のエチレン系共重合体(A)100重量部に対して成分(4)の粘着付与剤の配合量を100重量部とした以外は実施例A1と同様に操作し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。その配合内容を表1に示した。

【0045】(比較例A6)成分(4)の粘着付与剤として荒川化学社製アルコンP-70(軟化点=70℃)の水添石油樹脂を使用した以外は実施例A1と同様に操作し、感熱接着剤組成物のペレットを得た。その配合内容を表1に示した。

【0046】＜実施例B＞

(実施例B1) 実施例A1で得られた感熱接着剤組成物を、25mmφの押出機を有するT型ダイスつきフィル

ム成形機で70μmの厚みで製膜し20cm幅の感熱接着フィルムを得た。この感熱接着フィルムを接着層に用い、実際に自動車用内装材料に使用されている基材(表皮材料及び基板材)を接着して、その接着性を試験した。表皮材はポリエチレンテレフタレート(PET)系不織布、基板材はレジンフェルト(RF)を用いた。接着は上板120℃、下板70℃に設定した熱プレスに、上から表皮材、上記のフィルム、基板材の順番に挟み、実質面圧2.5Kg/cm²、20秒の条件で圧着した。基板材のプレスのサイズは、10cm×20cmとした。接着後、23℃、相対湿度50%で24時間状態調節した後、25mm幅の試験片に切断し、引張試験機を用いて常温(23℃)における180°剥離試験(剥離速度200mm/分)を実施した。原則として剥離時の接着強度(g/25mm)を測定したが、剥離時に表皮材または基板材が材料破壊した場合には、破壊時の強度を測定した。更に、耐熱クリープ試験として途中まで剥離した試験片に基材に対して90度の剥離角度になるように表皮材に100gの荷重を釣り下げ、80℃の雰囲気にて24時間放置した場合の剥離距離(mm)を測定し、耐熱性の目安とした。なお、接着強度の値は、試験片5個の平均値(最大、最小2点カット)である。また耐熱性は試験片3個の平均値である。これらの試験結果を表2に示す。

【0047】(実施例B2～B11)第2表に示したように、感熱接着剤組成物、表皮材及び基板材の種類を変えた以外は実施例B1と同様に操作した。また実施例B1と同様の試験を行い評価した。それらの試験結果を表2に示す。

【0048】(実施例B12) 実施例A1で得られた感熱接着フィルムを用い、表皮材として0.2mmのポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを貼った厚さ2mmの発泡ポリプロピレン(PP系TPO/発泡PP)、基板材としてガラス繊維強化スチレン-アクリロニトリル共重合体(ASG)ボードを用い接着性を試験した。先ず130℃で加熱したテフロンコートロールで表皮とフィルムを挟み、5m/分のスピードで熱ロールラミネート処理して、これらを貼り合わせた積層表皮を用意した。この積層表皮を接着層側を下にして真空成形機にセットし、上下300℃に設定したセラミックヒーターの間で20秒間加熱した。その直後、真空成形機の型上に70℃のオープンで加熱した基材を置き、表皮と積層し700mmHgの減圧度(真空度:60 Torr)で15秒間真空圧着させた。真空圧着直前の積層表皮の温度は120℃であった。また、実施例B1と同様の方法で試験し接着性能を評価した。その結果を表2に示す。

【0049】(実施例B13～B18)表2に示したように、感熱接着剤組成物、表皮材及び基板材の種類を変えた以外は実施例B12と同様に操作した。また、実施

例B1と同様の方法で試験を行い評価した。その結果を表2に示す。

【0050】（比較例B1～B6）比較例A1～A6で得られたペレットから、実施例B1と同様の方法でフィルムを製造した。このフィルムを接着層として用い、表2に示したように、表皮材及び基板材の種類を変え、実施例B1と同様に操作した。また、実施例B1と同様の方法で試験し接着性能を評価した。その結果を表2に示す。

【0051】（比較例B7）実施例A2で得られたペレットから、実施例B1と同様の方法で5 μ mのフィルムを製造した。このフィルムを接着層として用い、表2に示したように、表皮材及び基板材の種類を変え、実施例B1と同様に操作した。また、実施例B1と同様の方法で試験し接着性能を評価した。その結果を表2に示す。

【0052】（比較例B8）実施例A2で得られたペレットから、実施例B1と同様の方法で300 μ mのフィルムを製造した。このフィルムを接着層として用い、表2に示したように、表皮材及び基板材の種類を変え、実

施例B12と同様に操作した。また、実施例B1と同様の方法で試験し接着性能を評価した。その結果を表2に示す。

【0053】（比較例B9）比較例A1で得られたペレットから、実施例B1と同様の方法でフィルムを製造した。このフィルムを接着層として用い、表2に示したように、表皮材及び基板材の種類を変え、実施例B12と同様に操作した。また、実施例B1と同様の方法で試験し接着性能を評価した。その結果を表2に示す。

【0054】上記試験の結果を見ると、実施例B1～B11では、基材温度が低くまた面圧も低い条件での熱プレス法においても、本発明による感熱接着剤を用いた多層積層体は、優れた接着強度を示すことが判る。また、実施例B11～B18では、熱プレス法よりも更に接着圧力が低く接着時間も短い真空接着法においても、本発明による感熱接着剤を用いた多層積層体は、実用に耐え得る接着強度、耐熱性を得られることが判る。

【0055】

【表1】

	エチレン系共重合体 (1)				多価アルコール (2)		反応促進剤 (3)		粘着付与剤 (4)		ポリオレフィン系樹脂 (5)	
	種類	重量%	酸無水物以外のモノマー	MFR	種類	重量部	OH/Al比率	種類	重量部	種類	重量部	種類
実施例 A 1	MA	25	MAh	1.6	TPP	0.5	0.69	74/74-(a)	10	水添石油樹脂 (A)	10	—
実施例 A 2	MA	20	MAh	3.5	E-HEA	10	0.22	74/74-(a)	15	74/74-(a)樹脂	15	—
実施例 A 3	MA	25	MAh	1.6	TM40P	1.5	0.75	74/74-(a)	5	74/74-(a)樹脂	5	—
実施例 A 4	MA	18	MAh	2.5	TM30P	0.5	0.19	st-Na	20	水添石油樹脂 (A)	20	—
実施例 A 5	BA	16	MAh	1.5	PE-50E	3	2.2	74/74-(a)	5	74/74-(a)樹脂	5	—
実施例 A 6	MA	25	MAh	1.6	HC-40P	2	1.41	74/74-(a)	15	74/74-(a)樹脂	15	—
実施例 A 7	VA ^c	20	MAh	2.5	HC-SM	1.5	0.66	st-Ca	30	水添石油樹脂 (A)	30	—
実施例 A 8	MA	25	MAh	1.6	TM40P	1.5	0.75	74/74-(a)	5	74/74-(a)樹脂	5	—
実施例 A 9	MA	25	MAh	1.6	TM30P	1.5	0.39	74/74-(a)	30	74/74-(a)樹脂	30	—
実施例 A 10	MA	25	MAh	1.6	TM30P	2	1.19	st-Ca	40	水添石油樹脂 (A)	40	—
比較例 A 1	MA	25	MAh	1.6	SMS	3	1.28	74/74-(a)	15	水添石油樹脂 (A)	15	—
比較例 A 2	MA	25	MAh	1.6	TM40P	3	1.51	—	10	74/74-(a)樹脂	10	—
比較例 A 3	MA	25	MAh	1.6	—	—	—	st-Na	20	水添石油樹脂 (A)	20	—
比較例 A 4	MA	20	MAh	—	TM40P	1.5	—	74/74-(a)	40	74/74-(a)樹脂	40	—
比較例 A 5	MA	25	MAh	1.6	TM30P	1.5	0.39	st-Na	5	74/74-(a)樹脂	5	—
比較例 A 6	MA	25	MAh	1.6	TM40P	1.5	0.75	74/74-(a)	100	水添石油樹脂 (A)	100	—
比較例 A 7	MA	25	MAh	1.6	TM40P	1.5	0.75	st-Ca	30	水添石油樹脂 (B)	30	—

OH/Al比率: 成分 (1) であるエチレン系共重合体中の酸無水物基に対する成分 (2) である多価アルコール中の水素のモル比

MA: アクリル酸メチル
 MMA: メタクリル酸メチル
 BA: アクリル酸ブチル
 VA^c: 酢酸ビニル
 MAh: 無水マレイン酸
 I Ah: 無水イタコン酸

[2]

st-Na: ステアリン酸ナトリウム
 st-Ca: ステアリン酸カルシウム
 TPP: トリメチロールプロパン
 E-HEA: エチレンジクロール
 TM40P: トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド (4.0 モル) 付加体
 TM30P: トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド (3.0 モル) 付加体
 PE-50E: ペンタエリスリトールのエチレンオキシド (5.0 モル) 付加体
 HC-40P: ヘキサグリセリンのプロピレンオキシド (4.0 モル) 付加体
 HC-SM: ヘキサグリセリンのステアリン酸モノエステル
 SMS: ソルビタンモノステアレート

74/74-(a): 57/43-74/74-9 (19重量%) 共重合体のNa塩 (74/74-9の10重量%中和)
 MFR (115-17210の表1条件) 4) 3.0g/10分
 74/74-(b): 57/43-74/74-9 (10重量%) 共重合体の2n塩 (74/74-9の10重量%中和)
 MFR (115-17210の表1条件) 4) 4.0g/10分
 MFR (115-17210の表1条件) 4) 4.0g/10分
 アルコンP-125: 軟化点 (環球法) = 125℃
 アルコンP-70: 軟化点 (環球法) = 70℃
 ヤマノル803L: 軟化点 (環球法) = 145℃
 YSレジンPX#1150: 軟化点 (環球法) = 115℃
 高圧法低密度ポリエチレン: MFR (190℃) = 10g/10分、密度 = 0.916g/cc
 低圧法高密度ポリエチレン: MFR (190℃) = 7.5g/10分、密度 = 0.948g/cc
 昭和電工(株)製 エチレン-酢酸ビニル共重合体: MFR (190℃) = 10g/10分、酢酸ビニル含量 = 10重量%
 昭和電工(株)製 スチレン-アクリロニトリル共重合体: MFR (230℃) = 9g/10分、エチレン含量 = 7重量%

[0056]

	接着層に用いた樹脂組成物	フィルム 厚み μm	表皮材	基材材	常温剝離試験		耐熱グーパ性 剝離距離 mm
					剝離状態	接着強度 g/25mm	
実施例B 1	実施例A 1	70	PET系不織布	RF	材料破壊	2800	0
実施例B 2	実施例A 2	70	PET系不織布	GFPP	材料破壊	2800	0
実施例B 3	実施例A 3	70	塩化ビニル/発泡PP	ACPP	材料破壊	2500	0
実施例B 4	実施例A 4	70	PP系TPO/発泡PP	ASG	材料破壊	2000	0
実施例B 5	実施例A 5	70	ニット/発泡ウレタン	RW	材料破壊	1000	0
実施例B 6	実施例A 6	70	PP系TPO/発泡PP	RF	材料破壊	2000	0
実施例B 7	実施例A 7	70	PET系不織布	GFPP	材料破壊	2800	0
実施例B 8	実施例A 8	70	ニット/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	900	0
実施例B 9	実施例A 9	70	PET系不織布	RW	材料破壊	2500	0
実施例B 10	実施例A 10	70	ニット/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	900	0
実施例B 11	実施例A 11	70	PET系不織布	GFPP	材料破壊	2500	0
実施例B 12	実施例A 1	70	PP系TPO/発泡PP	ASG	材料破壊	1900	0
実施例B 13	実施例A 2	70	塩化ビニル/発泡PP	RW	材料破壊	2100	0
実施例B 14	実施例A 3	70	塩化ビニル/発泡PP	ACPP	材料破壊	2500	0
実施例B 15	実施例A 4	70	PP系TPO/発泡PP	RF	材料破壊	2000	0
実施例B 16	実施例A 5	70	塩化ビニル/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	900	0
実施例B 17	実施例A 6	70	塩化ビニル/発泡PP	RW	材料破壊	2000	0
実施例B 18	実施例A 7	70	塩化ビニル/発泡ウレタン	GFP	材料破壊	1900	0
比較例B 1	比較例A 1	70	PP系TPO/発泡PP	RF	材料破壊	2000	>50
比較例B 2	比較例A 2	70	PET系不織布	RF	材料破壊	2500	>50
比較例B 3	比較例A 3	70	PP系TPO/発泡PP	ASG	材料破壊	2000	>50
比較例B 4	比較例A 4	70	ニット/発泡ウレタン	RW	材料破壊	900	>50
比較例B 5	比較例A 5	70	ニット/発泡ウレタン	RW	材料破壊	2500	>50
比較例B 6	比較例A 6	70	PP系TPO/発泡PP	ASG	材料破壊	1900	>50
比較例B 7	実施例 2	5	PET系不織布	GFPP	界面剝離	300	>50
比較例B 8	実施例 2	300	PP系TPO/発泡PP	ASG	界面剝離	600	>50
比較例B 9	比較例A 1	70	塩化ビニル/発泡PP	ASG	材料破壊	100	>50

PET系不織布：ポリエチレンテレフタレート系の不織布

塩化ビニル/発泡PP：厚さ0.2mmの塩化ビニルレザーを貼った、厚さ2mmの発泡ポリプロピレン

PP系TPO/発泡PP：厚さ0.2mmのポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを貼った厚さ2mmの発泡ポリプロピレン

ニット/発泡ウレタン：起毛ニットを貼った発泡ウレタン

塩化ビニル/発泡ウレタン：厚さ0.2mmの塩化ビニルレザーを貼った、厚さ2mmの発泡ウレタン

RF：レジンフェルト

GFPP：ガラス繊維強化ポリプロピレンボード

ACPP：10wt%塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液でアンカーコート処理したポリプロピレンボード

ASG：ガラス繊維強化スチレン-アクリロニトリル共重合体ボード

RW：レジンウッド

GFP：ガラスファイバーフェノール

PPハニカム：ポリプロピレンハニカム

【0057】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明による感熱接着剤組成物は各種の基材、特に自動車、車両、船舶、住居等の内装材料として使用される表皮材及び基板材を比較的低温度、低圧力下の条件で積層することが可能であり、しかも高い接着強度を示す。従って該感熱接着剤

を接着層に用いた多層積層体は、接着加工性、作業性に優れ、低温度で処理できるため表皮材の風合いが損われず、審美性が高いものであるため、自動車、車両、船舶、住居、その他の建築物等の内装材料として好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 3 2 B 27/08			B 3 2 B 27/08	
27/12			27/12	
27/32			27/32	Z
C 0 9 J 7/00	JHL		C 0 9 J 7/00	JHL
7/02	JHR		7/02	JHR
	JJT			JJT

(14)

特開平 8-295862

J J V
J K E
J K K

J J V
J K E
J K K

(72)発明者 田越 宏孝

大分県大分市大字中の洲 2 番地 昭和電工
株式会社大分研究所内